Chemie:

Über Abspaltungsreaktionen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Dipl.-Chemiker
Günter Legutke
aus Bielschowitz OS.

Breslau 1940

Dissertationsdruckerei R. Nischkowsky (v. Heydebrand)

Dekan: Prof. Dr. Goetsch
Referent: Prof. Dr. W. Hückel
Korreferent: Prof. Dr. J. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 1939.

Gedruckt
mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität in Breslau.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Theoretischer Teil.

Nachdem von Herrn Professor Hückel und Mitarbeiter die Waldensche Umkehrung genauer untersucht worden ist, lag es nun nahe, einmal die gleichzeitig beobachteten Abspaltungsreaktionen eingehender zu untersuchen. Die Substitution am vierwertigen Kohlenstoffatom verläuft nicht glatt, sie ist fast immer von Abspaltungsreaktionen begleitet. Englische Forscher wie E. D. Hughes und Ch. K. Ingold [1]) haben neuerdings mit den Untersuchungen über Abspaltungsreaktionen begonnen und für diese Reaktionen zwei Schemata aufgestellt.

1. Fall: Es tritt Ionisierung ein; das Kation, das ein Kohlenstoffatom mit einem Elektronensextett enthält, spaltet ein Proton ab, wodurch eine ungesättigte Verbindung entsteht.

$$H - CR_2 - CH_2 - Y \rightarrow H - CR_2 - CH_2^+ + Y^-$$

E 1 [2])

$$H - CR_2 - CH_2^+ \rightarrow H^+ + CR_2 = CH_2$$

2. Fall: Ein Anion nähert sich dem bei der Abspaltung verloren gehenden Wasserstoffatom und reißt es als Proton an sich, während sich gleichzeitig vom Nachbaratom ein Substituent als Anion ablöst.

$$X^- + H - CR_2 - CR_2 - Y \rightarrow XH + CR_2 = CR_2 + Y^-$$

E 2 [3])

Der erste Fall stellt eine Verknüpfung mit dem Typus S 1 der Substitutionsreaktionen, bei dem die erste Stufe in der gleichzeitigen Ionisierung besteht, her [4]).

Die englischen Forscher haben nun den Fall 1 näher untersucht, Fall 2 wurde von ihnen nur am Beispiel der erschöpfenden Methylierung behandelt. Vorliegende Arbeit soll nun Beiträge zu Fall 2 liefern, während eine Reaktion nach E 1 nur am d-Neomenthylamin mit salpetriger Säure untersucht worden ist. Für Schema E 2 wurden untersucht die Umsetzung der Toluolsulfoester des cis-α-Dekalols-93, des trans-α-Dekalols-63 und -49

---

[1]) E. D. Hughes u. Ch. K. Ingold. The mechanism of elimanation reactions. J. chem. Soc. London 1937, 1271.

[2]) E. D. Hughes, Ch. K. Ingold, A. D. Scott, J. chem. Soc. London 1937, 1273.

[3]) W. Hanhart, Ch. K. Ingold, J. chem. Soc. London 1927, 997 E = elimination reaction.

[4]) W. Hückel, Lieb, Ann. 533, 38 (1937).

mit Alkoholat und das Tschugaeff'sche Xanthogenatverfahren für das d-Neomenthol und das trans-α-Dekalol-49.

Ich möchte zunächst auf die Menthene eingehen, die sich sowohl an der Umsetzung des d-Neomenthylamins mit salpetriger Säure als auch bei der thermischen Zersetzung des Methylxanthogenats des d-Neomenthols ergeben. Es zeigte sich auch hier, wie bei fast allen in der Literatur beschriebenen, daß es sich nicht um einheitliche Menthene, sondern um Gemische handelt. Als einheitlich dürften sich nur erweisen das optisch aktive $\triangle_1$-Menthen, das G. Vavon [5]) durch Hydrierung von aktivem Limonen gewonnen hat, und das $\triangle_2$-Menthen, das J. A. Hendry [6]) durch erschöpfende Methylierung von 1-Menthylamin und W. Hückel und W. Tappe [7]) aus 1-Mentholtoluolsulfonsäure-ester mit Alkoholat erhalten haben.

Alle in der Literatur von Tschugaeff [8]), O. Wallach [9]) und I. M. Mc. Alpine [10]) nach dem Xanthogenatverfahren hergestellten $\triangle_3$-Menthene haben sich als nicht einheitlich erwiesen. Die Forscher gaben den Drehwert zwischen 94—97° an. Aus diesem hohen Drehwert konnte wohl die Abwesenheit von inaktiven Menthenen, aber nicht von $\triangle_2$-Menthen gefolgert werden. Einen chemischen Beweis für die Anwesenheit größerer Mengen $\triangle_3$-Menthen hat Wallach (s. o.) nur dadurch erbracht, daß er das Nitrosochlorid des Kohlenwasserstoffs in $\triangle_3$-Menthenon-5 überführte. Tatsächlich fanden W. Hückel und K. H. Seemann durch Racemisierung, daß schwer racemisierbares $\triangle_2$-Menthen zugegen ist. Auch R. Gachard [11]) hat mit Hilfe des Ramanspektrums den qualitativen Beweis erbracht, daß das Tschugaeff'sche Menthen nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von $\triangle_2$- und $\triangle_3$-Menthen ist.

Zur quantitativen Bestimmung von $\triangle_2$- und $\triangle_3$-Menthen wurden zwei chemische Verfahren gefunden. Das eine beruht auf der Racemisierung, die beim $\triangle_3$-Menthen schneller vor sich geht als beim $\triangle_2$-Menthen. Und zwar wird das Menthen-Gemisch mit einer alkoholischen Lösung von Toluolsulfonsäure mehrere Stunden erhitzt, dabei ändert $\triangle_2$ kaum seine Drehung. Das zweite Verfahren beruht auf der Oxydation mit Benzopersäure [12]),

5) G. Vavon, Compt. rend. 152, 1675 (1911). Bull. soc. chim. France (4) 15, 282 (1914).
6) J. Read, J. A. Hendry, Ber. Dtsch. chem. Ges. 71, 2549 (1938).
7) W. Hückel, W. Tappe, Lieb. Ann. 537, 117 (1939).
8) Ber. 32, 3355 (1899).
9) Ann. 397, 213 (1913).
10) J. chem. Soc. London, 1932, 543.
11) R. Gachard, Bull. Inst. Pin. (2) 1933, 42—48, 67—72, 79—87, 97—102 C. 1933, II 3269.
12) Meerwein, J. pr. Chem. (2) 113, 9 (1926).

wobei $\triangle_3$-Menthen rascher oxydiert wird als $\triangle_2$-Menthen. Beide Verfahren zeigten übereinstimmende Ergebnisse. Die bei der Umsetzung von d-Neomenthylamin mit salpetriger Säure und der thermischen Zersetzung von d-Neomenthylxanthogenat erhaltenen Menthene hatten folgende Mengen an $\triangle_2$-Menthen.

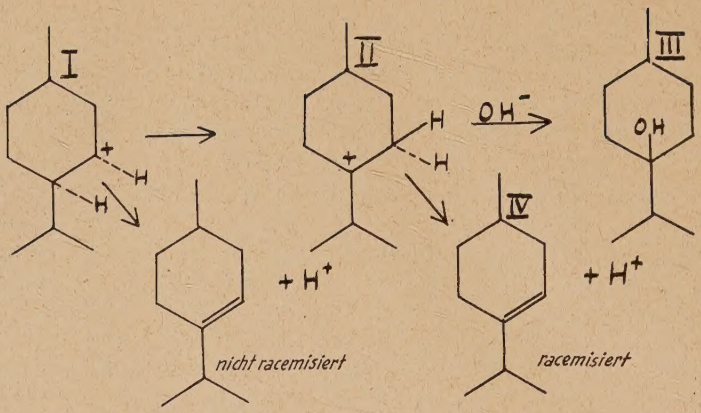
d-Neomenthylamin $\alpha_D = +53^0$, enthält 20 % $\triangle_2$-Menthen
d-Neomenthylxanthogenat $\alpha_D = +101{,}4^0$, enthält 80 % $\triangle_2$-Menthen.

Wie nun im Einzelnen die Racemisierung vor sich geht, ist noch nicht ganz sicher gestellt. Die Erklärung, daß sich die Toluolsulfonsäure an die Doppelbindung unter Bildung eines tertiären Esters anlagert, der ja dann inaktiv ist und sich nachher wieder abspaltet, scheint allein nicht auszureichen. Sie würde nur den bekannten Vorgängen der Verschiebung einer Doppelbindung in saurem Medium entsprechen, aber nicht der Umsetzung des d-Neomenthylamins mit salpetriger Säure in verdünnter essigsaurer Lösung gerecht werden. Dabei entsteht ein weitgehend racemisiertes $\triangle_3$-Menthen. Hier mußte eine andere Erklärung gesucht werden, denn es scheint ausgeschlossen, daß sich die Essigsäure in verdünnter Lösung an die Doppelbindung anlagert und nachher wieder abgespalten wird. Daß bei der direkten Umsetzung von d-Neomenthylamin-hydrochlorid ein stärker racemisiertes $\triangle_3$-Menthen entsteht, liegt in der Gegenwart von Salzsäure begründet. Würde sich aber Essigsäure und Salzsäure an die Doppelbindung anlagern, dann müßte die Racemisierung viel weiter gehen. Es scheint daher verständlich, die Racemisierung in die Zwischenstufe des Neomenthylions zu legen, wofür auch die Bildung des tertiären Alkohols p-Menthanol-4 sprechen würde.

Die Entstehung von tertiärem Menthanol-4 ist deswegen bemerkenswert, weil bisher bei der Umsetzung von sekundären Aminen mit Nitrit eine Wanderung des Substituenten nicht beobachtet wurde. Wallach [13]) und Read und Robertson [14]) haben bei der Umsetzung von Neomenthylamin mit Nitrit diese Bildung des tertiären Alkohols übersehen. Zu erklären ist diese Bildung nur, wenn man annimmt, daß beim Verkochen des Amins mit salpetriger Säure eine Ionisierung des Neomenthyls eintritt. Da eine Substitution in 3-cis-Stellung zum Isopropyl sterisch sehr erschwert ist, und sich das Ion rascher umlagert als eine Substitution eintreten kann, geht das Neo-Menthylion unter Wanderung eines Wasserstoffatoms in das tertiäre 4-Menthylion über.

---

13) Ann. 300, 278 (1898).
14) J. chem. Soc. London 1926, 2209.



Das bei der Abspaltung von Stickstoff zurückbleibende Ion I kann sich nur unter Wanderung des Wasserstoffatoms von C_4 nach C_3 in das Ion II umlagern und dieses unter Aufnahme von Hydroxyl in den tertiären Alkohol III oder aber unter Abspaltung eines Protons in den inaktiven Kohlenwasserstoff IV übergehen.

Zur Stützung dieser Annahme könnte das Verhalten der tertiären Halogenide dienen, die ja leicht ionisiert werden können. Die Bindungselektronen zeigen also größere Neigung einen tertiären Kohlenwasserstoff als einen sekundären oder gar primären zu verlassen.

Reaktionen, die nach E 1 verlaufen, sind Ionisierungen in der ersten Stufe. Dabei kann das Ion auch mit dem Lösungsmittel reagieren, wie es z. B. die Umsetzung der Toluolsulfonsäureester mit Alkohol [15]) zeigt. Der Alkohol dient als Ionisierungsmittel. Bei diesen Abspaltungsreaktionen laufen also Reaktionen mit dem Lösungsmittel parallel. Hier scheint es so, als wenn sich der Angriff des Alkohols zunächst gegen den Toluolsulforest richtet. Unter Lockerung der Bindung wird Sulfonsäureion und Menthylion gebildet.

Umsetzung mit Alkoholat.

Die Einwirkung von Alkoholat auf Toluolsulfoester wie auch auf Chloride muß sich in ganz anderer Richtung vollziehen. Die Versuchsergebnisse sind bei der Einwirkung von Alkoholat an-

---

[15]) W. Hückel und W. Tappe, Ann. 537, 117. 1939.

dere, als bei der ionisierenden Wirkung des Alkohols [16]). Bei der Umsetzung von Toluolsulfoester des cis-α-Dekalols-93 in Alkohol entstand, wie auch Naab [17]) schon fand, ca. 75 % $\triangle_{1,9}$ Oktalin und 25 % $\triangle_{1,2}$ Oktalin, daneben wurde auch Ätherbildung bemerkt. Schon Meerwein [18]) erkannte, daß die Reaktionsweise des Alkoholats nur dann zur Geltung gebracht werden kann, wenn die ionisierende Wirkung des Alkohols klein ist, was durch Verminderung des Wassergehalts, Erhöhung der Alkalität und Wahl eines genügend hochmolekularen Alkohols erreicht wird.

Bei der Abspaltung aus dem Toluolsulfonat und beim Chlorid des Menthols greift das Alkoholat an der selben Stelle an, wie bei der von Read und Hendry angegebenen erschöpfenden Methylierung von 1-Menthylamin. Man wird also ebenfalls den Reaktionsmechanismus nach dem Schema E 2 annehmen müssen. Im besonderen scheint der Verlauf so zu sein, daß bei der Annäherung des Alkoholations an das Molekül die C-H-Bindung polarisiert wird und der Toluolsulforest sich dabei entfernt. Das Alkoholation reißt ein Proton an sich und das Toluolsulfoion löst sich ab. Zunächst entsteht durch Elektronenverschiebung die polare Form ungesättigten Kohlenwasserstoffs, aus der durch Elektronenverschiebung die normale Form mit der Doppelbindung hervorgeht. Dabei tritt beim 1-Mentholtoluolsulfonat eine ausschließliche Abspaltung nach C_2 ein, da das Wasserstoffion in C_4 in cis-Stellung zum Chlor steht und vor Angriffen geschützt ist. Auch bei den Dekalolen wird unter verschiedenen Abspaltungsrichtungen eine bevorzugt. Beim cis-α-Dekalol-Toluolsulfonat des Dekalols-Schmp.-93° wird fast reines 1,9 Oktalin und bei den trans-α-Dekalolen-Schmp.-49° und 63° fast ausschließlich 1,2 Oktalin gebildet. Die Erklärung für den Verlauf der Abspaltung aus dem Toluolsulfoester des trans-α-Dekalols-Schmp. 49° ist wohl in einer sterischen Hinderung des Wasserstoffatoms an C_9, das sich in cis-Stellung zum Toluolsulforest befindet, zu suchen. Daß es sich hier tatsächlich um die Reaktion des Alkoholations handelt, geht aus den Versuchen von W. Hückel und W. Tappe (s. o.) hervor. Bei der Anwendung von nicht ionisirenden Lösungsmitteln reagiert nämlich der Toluolsulfoester nicht.

Neben diesen Abspaltungsreaktionen geht noch die Bildung von Äther mit dem betreffenden Alkohol einher. Diese Bildung auf die ionisierende Wirkung noch vorhandenen Alkohols zurück-

16) Vergl. W. Hückel und W. Tappe, Ann. 537, 117, 1939.
17) Diss. Greifswald 1931.
18) H. Meerwein, J. Joussen, Ber. Dtsch, chem. Ges. 55, 2532 (1922).

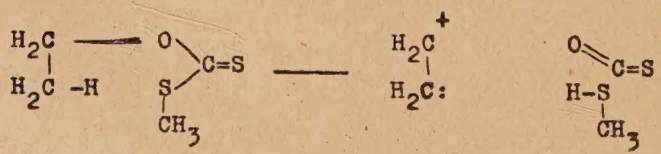
zuführen, scheint den Beobachtungen nicht ganz zu entsprechen. Bei den Toluolsulfoestern des cis-α-Dekalols Schmp. 93° und beim trans-α-Dekalol Schmp. 49° tritt nur ganz geringe Ätherbildung auf. Bei trans-α-Dekalol Schmp. 63° ist die Ätherbildung schon erheblich.

Tschugaeffs Xanthogenatverfahren.

Daß es sich bei dieser Reaktion um eine tatsächliche Abspaltung handelt, ist schon seit langem bekannt. Und zwar wird

$$O{=}C{=}S$$

von dem Ester der Rest $H{-}S{-}CH_3$ abgespalten, es entsteht neben Merkaptan Kohlenoxysulfid. Da hier nicht im sauren Mittel gearbeitet wird, ist eine nachträgliche Verschiebung der Doppelbindung nicht zu befürchten. Für den Reaktionsverlauf der Xanthogenester-Zersetzung gilt also bestimmt das Schema E 2, da ja die Xanthogensäure als sehr schwache Säure kaum Neigung zur Ionisierung haben dürfte. Hier zeigt es sich, obwohl für zwei Verfahren dieselben Reaktionsschemata gelten, daß die Ergebnisse ganz andere, ja sogar entgegengesetzte sein können. So wurde z. B. für das 1-Menthol nach Tschugaeff von K. H. Seemann 70 % $\triangle_3$- und 30 % $\triangle_2$-Menthen gefunden, während W. Tappe für das Alkoholat 100 % $\triangle_2$-Menthen fand. Vielleicht würde bei der Umsetzung von d-Neomenthyltoluolsulfonat mit Alkoholat 100 % $\triangle_3$-Menthen entstehen. Nach dem Xanthogenatverfahren für d-Neomenthol entsteht 80 % $\triangle_2$- und 20 % $\triangle_3$-Menthen. Für das Xanthogenatverfahren würde das Schema E 2 am Äthylalkohol folgendermaßen aussehen:



Es bildet sich also hier wie beim Alkoholat die polare Form des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, der dann durch Elektronenverschiebung in die Grundform mit Doppelbindung übergeht. Beim Xanthogenatverfahren spielt also die negative Gruppe CH_3S^- dieselbe Rolle, wie beim Alkoholat das Alkoholation. Sie reißt von dem der Alkoholgruppe benachbarten Kohlenstoffatom ein Proton an sich. Das negative Ion ist dadurch entstanden, daß sich die Xanthogensäure an der Kohlenstoffbindung

gespalten hat, wobei sich gleichzeitig unter Lösung der C-O-Bindung Kohlenoxysulfid bildet.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Alle Reaktionen, die nach dem Schema E 1 verlaufen, sowohl die Umsetzung des Toluolsulfonats und der Halogenide, bei denen in einem ionisierenden Lösungsmittel und Carbonat als Neutralisationsmittel gearbeitet wird, wie auch die der Amine mit salpetriger Säure, liefern nur Gemische an ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

trans-α-Dekalol-toluolsulfonat (63) (49) $\triangle_{1,9}$ — (ca. 75 %) + tr. $\triangle_{1,2}$ — (ca. 25 %) — Oktalin

cis-α-Dekalol-toluolsulfonat (93) $\triangle_{1,9}$ — (ca. 75 %) + cis $\triangle_{1,2}$ — (ca. 25 %) — Oktalin

d-Neomenthylamin $\triangle_3$ — (ca. 80 %) + $\triangle_2$ — (ca. 20 %) — Menthen

Reaktionen nach Schema E 2 mit Alkoholat ergaben die bevorzugte Bildung eines Kohlenwasserstoffs. Dasselbe Resultat zeigten auch die erschöpfenden Methylierungen. Zwischen beiden Schemata scheinen die Tschugaeffschen Xanthogenatreaktionen zu stehen, die aber auch zu E 2 zu rechnen sind.

Reaktionen nach Typus E 2.

Abspaltung mit Alkoholat.

1-Menthyl-p-toluolsulfonat $\triangle_2$-Menthen (fast 100 %)
trans-α-Dekalol (49)-toluolsulfonat tr $\triangle_{1,2}$ — (90 %) + $\triangle_{1,9}$ (10 %) — Oktalin
trans-α-Dekalol (63) „ tr $\triangle_{1,2}$ — Oktalin (100 %)
cis-α-Dekalol (93) „ $\triangle_{1,9}$ — Oktalin (100 %)
cis-α-Dekalol (55) „ nicht untersucht.

Tschugaeffs Xanthogenatreaktion.

1-Menthol $\triangle_3$ — (ca. 70 %) + $\triangle_2$ (ca. 30 %) — Menthen
d-Neomenthol $\triangle_2$ — (ca. 80 %) + $\triangle_3$ (ca. 20 %) — Menthen
trans-α-Dekalol (49) tr — $\triangle_{1,2}$ (ca. 80 %) + $\triangle_{1,9}$ (ca. 20 %) — Oktalin

trans-α-Dekalol (63) $\triangle_{1,9}$ (ca. 80 %) + tr $\triangle_{1,2}$ (ca. 20 %) — Oktalin

cis-α-Dekalol (93) cis $\triangle_{1,2}$ (ca. 90 %) + $\triangle_{1,9}$ (ca. 10 %) — Oktalin

cis-α-Dekalol (55) nicht untersucht.

Das bedeutet also, daß alle Abspaltungsreaktionen, die über das Ion gehen, Gemische von Kohlenwasserstoffen liefern. Diese Behauptung könnte nun leicht der Anlaß sein, auch die Xanthogenatreaktion auf die Stufenreaktion mit einem Ion zurückzuführen, oder bei ihr beide Reaktionswege E 1 und E 2 anzunehmen. Dem aber würde einmal die geringe Neigung einer Ionisierung schwacher Säuren und zweitens die von Tschugaeff am Borneol [19]) Xanthogenat beobachtete Abwesenheit von Camphen widersprechen, das bei einer Zwischenbildung von Bornylion auftreten müßte. Wahrscheinlicher scheint die Erklärung, daß hier nicht wie beim Alkoholation eine elektrostatische Abstoßung zwischen dem Alkoholation und dem Säurerest stattfindet. Für die Zersetzung der Xanthogenester gilt also das Prinzip der Abspaltung räumlich benachbarter Gruppen. Es verlangt also auch die Abspaltung von cis-ständigem Wasserstoff, was den entgegengesetzten Verlauf der Alkoholatabspaltung erklärt. Die Alkoholatabspaltung ist eine wahre trans-Abspaltung zu nennen.

Beim cis-α-Dekalol Schmp. 93° tritt beim Xanthogenat, da in C_9 nur trans-ständiger Wasserstoff steht, die Abspaltung nach C_2 ein. Bei den trans-α-Dekalolen Schmp. 63° und 49°, die cis-Wasserstoff in C_9 besitzen, kann die Abspaltung nach 1,9 erfolgen. Dabei kann es auch eintreten, daß der Xanthogenrest um die O-C-Bindung herumklappt und trans - $\triangle_{1,2}$ - Oktalin entsteht. Beim d-Neomenthol liegen die Verhältnisse genau so.

---

[19]) Ann. 388, 286 (1912).

Experimenteller Teil.

Umsetzung des d-Neomenthylamins mit salpetriger Säure.

d-Neomenthylamin wurde hergestellt nach Angaben von Wallach [20]).

Zunächst wurde die Formylverbindung und daraus durch Spaltung mit konzentrierter Salzsäure das Hydrochlorid gewonnen.

1. Darstellung der Formylverbindung.

100 g 1-Menthon (der Fa. Schimmel & Co.) wurden mit 120 g Ammoniumformiat in einem 1-Liter-Kolben, dem ein etwa 1 m langes, weites Glasrohr angeschmolzen war, zwei Tage lang zum Sieden erhitzt. Das ölige Produkt wurde noch warm von der wässrigen Schicht getrennt und vom unveränderten Menthon durch Wasserdampf befreit. Der Rest wurde vom Wasser getrennt, mit wenig Alkohol verrieben, Alkohol und Wasser im Vakuum verdampft und die Formylverbindung selbst im Vakuum destilliert. Siedep. 170—180°/15 mm. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 117°. Nach dreimaligem Umkristallisieren war die Formylverbindung sauber. Bei weiterem Umkristallisieren änderte sich der Drehwert nicht mehr.

0,1739 g in 10 ccm Chloroform (enthielt Alkohol) im 2 dm Rohr $\alpha = + 1{,}94^0$, $[\alpha]_D^{20} = + 55{,}77^0$

0,1530 g in 10 ccm abs. Alkohol im 2 dm Rohr $\alpha = + 1{,}91^0$ $[\alpha]_D^{20} = + 62{,}40^0$.

Die Formylverbindung wurde mit der fünffachen Menge an konz. Salzsäure durch fünfstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade gespalten. Nach dem Erkalten kristallisierte das Hydrochlorid des d-Neomenthylamins aus. Es wurde aus Wasser umkristallisiert.

0,1463 g in 10 ccm Wasser im 2 dm Rohr $\alpha = + 0{,}61^0$, $[\alpha]_D^{20} = + 20{,}84^0$.

2. Umsetzung des d-Neomenthylamins.

a) 20 g Hydrochlorid wurden mit 10 g Natronlauge in 100 ccm Wasser durchgeschüttelt und ausgeäthert. Nach dem

---

[20]) Ann. 276, S. 296 (1893).

Verdampfen des Äthers wurde das Amin mit 70 ccm 10prozentiger Essigsäure und 8 g Natriumnitrit in konzentriert wässriger Lösung bei Zimmertemperatur umgesetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde alkalisch gemacht, 20 Minuten gekocht, um entstandenes Acetat zu verseifen, und mit Äther aufgenommen. Zur Entfernung des unveränderten Amins wurde mit verd. Salzsäure, Wasser und Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Der Äther wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, an der Kolonne langsam destilliert und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen.

Frakt. I. Siedep. 54°/12 mm 6,5 g $\alpha_D = +$ 49,15°
Frakt. II. Siedep. 56—87°/12 mm 2,5 g $\alpha_D = -$ 2,08°

Fraktion I wurde nun über Natrium destilliert, Ausbeute 5 g $\alpha_D = +$ 49,78°.

Zur Racemisierung wurden 5 g mit 5 g Toluolsufonsäure und 10 ccm Alkohol 18 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Menthen wurde mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat ausgeäthert und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde nochmals über Natrium destilliert. $\alpha_D = +$ 20,99°, das entspricht etwa 20 % $\triangle_2$-Menthen.

b) Das Hydrochlorid wurde noch viermal aus Wasser umkristallisiert. Der Drehwert änderte sich kaum. Dann wurde wie im Versuch a) umgesetzt und destilliert.

Frakt. I. Siedep. 54°/12 mm $\alpha_D = +$ 52,92°
Frakt. II. Siedep. 56—87°/12 mm $\alpha_D = +$ 3,58°

Fraktion II enthielt noch reichlich Menthen.
Fraktion I ergab nach der Destillation über Natrium $\alpha_D = +$ 53,15°. Nach der Racemisierung mit Toluolsulfonsäure $\alpha_D = +$ 19,58°, d. h., sie enthielt ca. 20 % $\triangle_2$-Menthen.

Untersuchungen der Fraktion II der Umsetzung von d-Neomenthylamin mit salpetriger Säure.

Fraktion II aus beiden Untersuchungen wurde mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin zur Reaktion gebracht und nach zwei Tagen in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Siedep. 41,5°/0,08 mm. Das Produkt war vollkommen inaktiv. Es enthielt aber noch etwas Menthen. Die Analyse ergab folgende Werte:

Einw.: 3,538 mg; $CO_2 = 9{,}672$ mg; $H_2O = 3{,}998$ mg
Gef.: C = 74,73 % H = 12,65 %
$C_{10}H_{20}O$ Ber.: C = 76,84 % H = 12,91 %

Um die letzten Reste von Menthen zu entfernen, wurde noch einmal im Hochvakuum fraktioniert destilliert.

Frakt. I. Siedep. bis 40°/0,012 mm

Analyse: Einwage: 5,114 mg; CO_2 = 14,402 mg; H_2O = 5,826 mg

Gef.: C = 76,80 % H = 12,75 %

Frakt. II. Siedep. 42°/0,07 mm inaktiv

Analyse: Einwage: 5,688 mg; CO_2 = 16,052 mg; H_2O = 6,658 mg

Gef.: C = 76,96 % H = 13,08 %

$C_{10}H_{20}O$ Ber.: C = 76,84 % H = 12,91 %

Die Inaktivität, geringe oder keine Veresterung, wie auch die Analyse ließen nur die Annahme eines tertiären Alkohols zu. Die Umsetzung eines unreinen Hydrochlorids mit Natriumnitrit gaben im wesentlichen auch kein anderes Resultat.

c) 25 g unreines Hydrochlorid wurden in wenig heißem Wasser gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 40 g Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt, unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbad. Dann wurde Wasserdampf hindurchgeleitet, das Destillat ausgeäthert, der Äther über Kaliumcarbonat getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Frakt. I. Siedep. 59°/17 mm $\alpha = +46{,}29°$

Frakt. II. Siedep. 92°/17 mm $\alpha = +2{,}45°$

Auch bei diesem Versuch entstand p-Menthanol-4 neben wenig Menthol.

Alkoholatmethode.

Herstellung der α-Dekalole.

1. Herstellung des Nickelkatalysators.

1000 g Nickelcarbonat (reinst von Merck) wurden in 3000 ccm destilliertem Wasser gelöst, völlig klar filtriert und zum Sieden erhitzt. Dazu wurde eine Lösung von 400 g calc. Soda in 2000 ccm Wasser gegeben, die ebenfalls zum Sieden erhitzt war. Das ausgefallene basische Nickelcarbonat wurde noch heiß abgesaugt, 10 mal mit heißem Wasser gewaschen und in einem Schnelldialysator vier Tage dialysiert, bis die alkalische Reaktion verschwunden war. Nun wurde das so gereinigte Nickelcarbonat je zweimal mit 96prozentigem reinem Alkohol und Hydrieräther geschüttelt, zentrifugiert und im Vakuumtrockenschrank bis zum Verschwinden des Alkohol-äthergeruches getrocknet. Ausbeute: 530 g Nickelcarbonat.

2. Reinigung des Naphtalins.

2 kg Rohnaphtalin wurden am Steigrohr mit met. Natrium zum Sieden erhitzt und solange Natrium zugesetzt, bis dieses völlig

blank blieb. Dann wurde das Naphtalin destilliert, aus Alkohol umkristallisiert, abgesaugt und vom restlichen Alkohol im Trockenschrank befreit. Das so erhaltene Naphtalin wurde nochmals über Natrium destilliert. Ausbeute: 1600 g.

3. Hydrierung von Naphtalin.

1600 g Naphtalin wurden mit 530 g Nickelcarbonat im Rührautoklaven bei 220° und 60 Atü. Wasserstoffdruck hydriert. Die Hydrierung wurde bis zum Tetralin durchgeführt. Berechnete Wasserstoffaufnahme 660 Liter (0°, 760 mm) und unter Berücksichtigung der Reduktion des Nickelcarbonats (bzw. Oxyds). Das erhaltene Nickel wurde vom Tetralin abgesaugt, mit Alkohol und Hydrieräther gewaschen und zur Entfernung der letzten Reste von Tetralin mit Alkohol und Hydrieräther im Soxhlet extrahiert.

Bereitung des Hydrieräthers:

Der gew. Äther wurde mit 50prozentiger Kalilauge (300 g pro Liter) 3—5 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, im Scheidetrichter getrennt, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und über Natrium destilliert.

4. Hydrierung von α-Naphtol.

2 kg technisches α-Naphtol (I. G.) wurden im Vakuum mit Tierkohle und im Kohlendioxydstrom zweimal rasch destilliert, vorsichtig auf angewärmtem Wasserbad geschmolzen und mit Nickelkatalysator 1:10 zunächst bei 180—185°, nach etwa zwei Stunden bei 220° und einem Wasserstoffdruck von 70—80 Atü. im Rührautoklaven hydriert.

Ansatz: 1250 g gereinigtes α-Naphtol, 125 g Nickel. Berechnete Wasserstoffaufnahme 738,8 Ltr. (0°, 760 mm) (berechnet nach Angaben von Naab Dissertation 1931, Greifswald, für eine Ausbeute an 60 % Tetralin, 10 % Dekalon, 20 % Dekalole und 10 % Tetralol). Verbrauchte Menge an Wasserstoff 725,2 Liter.

Destillation der Hydrierungsprodukte:

Frakt. I.	85— 90°/20 mm	Tetralin	54,00 %
Frakt. II.	90—124°/18—19 mm	Tetralin-Dekalol	11,53 %
Frakt. III.	124—126°/18—19 mm	Dekalol-Dekalon	11,73 %
Frakt. IV.	126—145°/18—19 mm	Dekalol-Tetralol	7,60 %
Frakt. V.	152°/18—19 mm	Tetralol	10,00 %
		Sa.:	94,86 %

Die fehlenden 5 % wurden auf entstandenes Wasser gebucht.

Die Fraktionen II bis IV wurden noch einmal destilliert. Die hochsiedenden Anteile der Fraktion II, die niedrigsiedenden der Fraktionen III und IV wurden mit der doppelten Menge Bernsteinsäureanhydrid sechs Stunden im Ölbad bei 130—140° erhitzt und

mit Äther aufgenommen. Mit Kaliumcarbonat wurden der saure Ester und unverändertes Anhydrid ausgeschüttelt. Nach Ansäuern mit 10prozentiger Schwefelsäure schied sich der Ester als Öl ab. Die Lösung wurde nun mit Chloroform durchgeschüttelt und das Chloroform mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte fast reiner 49er Dekalolester aus. Schmp. 107°. Nach mehrtägigem Stehen schied sich ein Ester vom Schmp. 73—94° aus. Schließlich blieb fast reiner Ester des Dekalols Schmp. 63° übrig.

5. Hydrierung von α-Tetralol.

Alle Versuche der katalytischen Reduktion von α-Tetralol Schmp. 68,5—69° führten immer zum cis-α-Dekalol Schmp. 93°. Auch durch Anwendung von Adams-Katalysator und durch Änderung des Lösungsmittels konnten die Ergebnisse nicht geändert werden.

Versuch 1: 5 g Tetralol wurden mit 0,5 g Platinoxyd in 50 ccm reinem abs. Alkohol hydriert. Die Hydrierung dauerte eine Woche. Ausbeute: 4 g Dekalol Schmp. 93°.

Versuch 2: 10 g Tetralol, 1 g Platinoxyd, 70 ccm Alkohol. Nach zwei Wochen wurde die Hydrierung abgebrochen.

Versuch 3: 5 g Tetralol, 2 g Platinoxyd, 50 ccm Alkohol. Dauer der Hydrierung vier Tage. Ausbeute: 4,2 g Dekalol Schmp. 93°.

Versuch 4: Anstelle des Äthylalkohols wurde Isopropylalkohol verwendet. Nach zwei Tagen war die Hydrierung bereits beendet, sie ergab auch nur den cis-Alkohol Schmp. 93°.

Versuch 5: 50 g ar. α-Tetralol Schmp. 68,5° wurden mit 100 ccm Eisessig und 2,5 g Platin-Katalysator (nach Willstätter) hydriert. Dauer der Hydrierung zwei Tage. Ausbeute: 45 g cis-α-Dekalol Schmp. 93°.

6. Zersetzung des p-Toluolsulfonsäureesters des cis-α-Dekalols Schmp. 93°.

35 g cis-α-Dekalol Schmp. 93° wurden in 105 ccm Pyridin gelöst und mit 42 g p-Toluolsulfochlorid versetzt und auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Schon nach ganz kurzer Zeit schied sich Pyridinhydrochlorid aus. Nach 24 Stunden wurde mit 10prozentiger Schwefelsäure aufgenommen, vom ausgeschiedenen Ester filtriert und getrocknet.

10 g Ester wurden mit 9 g abs. Alkohol und 1,8 g Calciumcarbonat 48 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann wurde Wasserdampf hindurchgeleitet, das Destillat ausgeäthert

und der Äther getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Frakt. I. 76°/12 mm

Frakt. II. bis 106°/12 mm enthielt 3 % Äthoxyl.

Fraktion I wurde nach dem Destillieren über Natrium mit Äthylnitrit und Salzsäure in das Nitrosochlorid übergeführt. Es ergab viel weißes Nitrosochlorid neben wenig blauem Nitrosochlorid. Das weiße Nitrosochlorid hatte nach Umkristallisieren aus Aceton einen Schmp. 127° (u. Zers.).

Umsetzung mit Natriumäthylat.

40 g Ester wurden mit einer Lösung von 100 g abs. Alkohol und 12,8 g Natrium 48 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Durchleiten von Wasserdampf wurde das Destillat ausgeäthert, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert und nur eine Fraktion aufgefangen.

Siedep. 83°/18 mm, Ausbeute: 12 g, enthielt 0,39 % Äthoxyl.

3 g des entstandenen Oktalins wurden mit 6 g Äthylnitrit und 4,5 ccm konz. Salzsäure zwei Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen und vom ausgefallenen Nitrosochlorid filtriert. Es entstand in der Hauptsache weißes Nitrosochlorid neben etwas flüssigem blauen, das in Kohlensäureschnee noch weißes ausschied. Rohschmp. 116°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton Schmp. 127° (u. Zers.). Zur weiteren Identifizierung wurde aus dem Nitrosochlorid das Nitrolpiperidid hergestellt.

1 g Nitrosochlorid wurde in Alkohol gelöst, 0,9 g Piperidin dazugegeben und bis zur Lösung schwach erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und einige Stunden stehengelassen. Das auskristallisierte Produkt wurde in wenig kaltem Eisessig gelöst und mit Wasser verdünnt. Die ausgeschiedenen nichtbasischen Anteile wurden durch Filtration durch ein feuchtes Filter abgetrennt und mit Ammoniak das Piperidid aus dem Filtrat ausgefällt. Nach Umkristallisieren aus Aceton ergab sich ein Schmp. 179°. Es handelte sich also um ein 1,9 Oktalin, das daneben etwas 1,2 Oktalin enthielt.

Toluolsulfoester vom trans-α-Dekalol Schmp. 49°.

Der rohe, saure Bernsteinsäureester des Dekalols Schmp. 49° wurde durch Umkristallisation aus Petroläther 65—90° vollkommen gereinigt und mit Natronlauge verseift. Bei der Wasserdampfdestillation schied sich ein Dekalol vom Schmp. 42° aus.

Aus dem Ester Schmp. 73—94° wurde durch fraktionierte Verseifung und anschließende Wasserdampfdestillation ein Dekalol vom Schmp. 30—35° und ein Dekalol vom Schmp. 42° gewonnen. Die fraktionierte Verseifung wurde wie folgt durchgeführt. Mit der berechneten Menge 5prozentiger Natronlauge wurde der Ester zwei Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann 1/4 Stunde erwärmt und ausgeäthert. Der Ester wurde vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und mit Wasserdampf destilliert. Es wurde ein Dekalol vom Schmp. 43° erhalten. Alle drei Anteile wurden im Vakuum destilliert, zur Entfernung von mitgerissenem Wasser, und anschließend im Hochvakuum fraktioniert sublimiert. Als Endprodukt wurde ein Dekalol vom Schmp. 48,5° isoliert.

20 g Dekalol wurden mit 24 g Toluolsulfochlorid und 40 g Pyridin zusammengebracht und gelinde auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach ganz kurzer Zeit schied sich Pyridinhydrochlorid aus. Nach drei Tagen wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und der Ester aus Petroläther 30—50° umkristallisiert. Er schmolz scharf bei 72°.

23 g Ester wurden mit 55 g Alkohol und 7 g Natrium umgesetzt und 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde Wasserdampf hindurchgeblasen, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther getrocknet und verdampft. Das zurückbleibende Öl wurde fraktioniert.

Frakt. I. Siedep. 74°/16 mm 7 g

Rückstand 1,5 g, enthielt 6,8 % Äthoxyl.

Fraktion I wurde dann über Natrium destilliert. Ausbeute: 5 g. Von 2 g wurde ein Nitrosochlorid hergestellt. Es schied sich wenig weißes neben viel blauem Nitrosochlorid aus. Das weiße Nitrosochlorid gab nach dem Umkristallisieren aus Aceton keine Depression mit dem Nitrochlorid des 1,9 Oktalins.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

3 g Oktalin wurden mit 10 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Eiswasser und wenig Natriumcarbonat geschüttelt Der ausgeschiedene Braunstein wurde mit Natriumbisulfit gelöst, dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Es wurde daher mit Calciumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine lebhafte Entwicklung von CO_2 eintrat. Nach der Beendigung der CO_2-Entwicklung wurde mit viel Wasser verdünnt, vom unveränderten Calciumcarbonat filtriert, angesäuert und eingeengt. Es blieb ein Öl zurück, das nach dem Erkalten

kristallin erstarrte, und bei 138° schmolz. Die Kristalle zeigten mit trans-Cyclohexan-propion-o-carbonsäure Schmp. 143° keine Depression. Das blaue Nitrosochlorid ist also dem trans-$\triangle_{1,2}$-Oktalin zuzuschreiben. δ-Keto-Sebacinsäure, die durch Oxydation von $\triangle_{1,9}$-Oktalin entstehen müßte, konnte nicht gefaßt werden.

Toluolsulfoester des trans-α-Dekalols Schmp. 63°.

Das aus den flüssigen Anteilen des Bernsteinsäureesters durch fraktionierte Verseifung erhaltene Dekalol war flüssig. Daraus wurde der Toluolsulfoester hergestellt.

20 g Dekalol wurden mit 25 g Toluolsulfochlorid in Pyridin zur Lösung gebracht. Schon nach kurzer Zeit schied sich Pyridinchlorid aus. Nach zweitägigem Stehen wurde aufgearbeitet. Der gewonnene Rohester wurde aus Methylalkohol umkristallisiert und schmolz bei 98°.

40 g Ester wurden mit einer Lösung von 100 g Alkohol und 12,8 g Natrium 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach der Wasserdampfdestillation, dem Ausäthern des Destillats, Trocknen und Verdampfen des Äthers wurde im Vakuum destilliert.

Frakt. I. Siedep. 73°/16 mm Ausbeute: 13 g
Frakt. II. Siedep. 104°/16 mm Ausbeute: 6 g

Aus Fraktion I wurde ein Nitrosochlorid hergestellt. Es entstand blaues Nitrosochlorid, das auch in Kohlensäureschnee keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Das Oktalin wäre also fast 100prozentiges trans-$\triangle_{1,2}$-Oktalin.

Fraktion II enthielt 20,11 % Äthoxyl. Einwage 23,70 mg. Verbr. 6,35 ccm n/10 Thiosulfatlösung. Im Rückstand verblieben 3 g trans-α-Dekalol Schmp. 63°. Ber. für $C_{10}H_{17}OC_2H_5$ 24,72 %.

Tschugaeffs Xanthogenatverfahren.

Xanthogenester vom trans-α-Dekalol Schmp. 49°.

20 g Dekalol wurden in 50 ccm Toluol gelöst und mit 25 g Natriumamid versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde noch vier Stunden gekocht. Vom unveränderten Amid wurde dekantiert, mit 200 ccm Äther versetzt, 20 g Schwefelkohlenstoff dazugegeben und ½ Stunde gekocht. Dann wurde mit 30 g Methyljodid zwei Stunden zum Sieden erhitzt, vom Natriumjodid filtriert, mit Wasser und Natriumcarbonatlösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Nach dem Verdampfen des Äthers und Toluols wurde der Ester bei 205—210° im Metallbad thermisch zersetzt. Bei der Destillation im Vakuum konnte eine Fraktion bei 72°/13 mm abgefangen werden. Diese wurde über Natrium destilliert und daraus ein Nitrosochlorid hergestellt. Es konnte weißes Nitrosochlorid neben flüssigem blauen festgestellt werden. Das weiße schmolz bei 127° und zeigte mit dem Nitrosochlorid des 1,9 Oktalins keine Depression. Es entstand also bei der Zersetzung $\triangle_{1,9}$- (ca. 20 %) + trans-$\triangle_{1,2}$ - (ca. 80 %) -Oktalin.

Xanthogenester vom d-Neomenthol.

Herstellung des d-Neomenthols.

1. Bereitung des Willstätter - Katalysators.

50 ccm etwas salzsäurehaltiger Platinchlorwasserstoffsäure, hergestellt aus 5 g Platin, wurden mit 95 ccm 33prozentigem Formaldehyd vermischt und nach Abkühlen auf — 10° unter kräftigem Rühren mit 262 g 50prozentiger Kalilauge versetzt, und zwar so langsam, daß die Temperatur 4—6° nicht überstieg. Dann wurde die Flüssigkeit unter lebhaftem Rühren erwärmt, wobei die Temperatur ½ Stunde lang auf 55—60° gehalten wurde. Der Platinmohr setzte sich klar ab und ließ sich gut dekantieren. Mit destilliertem Wasser wurde solange gewaschen, bis kein Chlor mehr nachweisbar war. Das noch feuchte Platin wurde im Vakuumexsikkator getrocknet.

2. Oxydation von l-Menthol.

25 g l-Menthol, 0,5031 g in 10 ccm Alkohol im 2-dm-Rohr $\alpha = -4{,}97°$. $[\alpha]_D^{20} = -49{,}39°$, in 50 ccm Eisessig wurde mit 12,5 g Chromsäure in 12,5 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Nach einigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, der Äther mit Wasser und Natriumbicarbonat gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum verdampft. Ausbeute an l-Menthon 24 g.

3. Hydrierung von l-Menthon zu d-Neomenthol.

50 g l-Menthon wurden mit 2,5 g Platin in 150 ccm Eisessig bis zur vollkommenen Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach einem Tage war die Hydrierung beendet. Vom Katalysator wurde das Mentholgemisch dekaniert, mit Natriumbicarbonat neutralisert und sechs Stunden mit 100 ccm 10prozentiger Natronlauge am Rückflußkühler gekocht, um entstandenes Acetat zu verseifen. Dann wurde Wasserdampf durchgeblasen, das Destillat ausgeäthert, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum verdampft. Nach der Destillation des

Mentholgemisches im Vakuum bei 92—94°/13 mm wurde $\alpha = + 3{,}71^{\circ}$ gemessen, d. h. etwa 75 % d-Neomenthol.

4. Reinigungsversuch des Mentholgemisches über den sauren Phtalester.

20 g Mentholgemisch wurden mit 20 g Phtalsäureanhydrid acht Stunden im Ölbad bei 136—140° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther aufgenommen und mit 10prozentiger Kaliumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Die Carbonatlösung wurde dann mit 10prozentiger Schwefelsäure angesäuert, mit Chloroform der saure Ester ausgeschüttelt, das Chloroform mit Tierkohle gekocht, über Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus reinem Benzol gelang es, den Ester bis auf einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = + 58{,}80^{\circ}$ zu reinigen. Da diese Operationen unter zu großen Verlusten ausgeführt wurden, andererseits der Ester nicht gereinigt werden konnte, wurden weitere Reinigungsversuche über den Phtalsäureester nicht mehr unternommen, zumal die fraktionierte Verseifung auch keinen anderen Erfolg zeigte.

5. Reinigung durch fraktionierte Veresterung mit p-Nitrobenzoylchlorid.

100 g Mentholgemisch $\alpha = + 3{,}71^{\circ}$ in 100 ccm Pyridin wurden bei Zimmertemperatur mit 42 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Tritt starke Erwärmung ein, ist es ratsam zu kühlen. Nach drei Tagen wurde die Pyridinlösung in Eis-Schwefelsäure gegossen und bevor alles Eis geschmolzen war mit Äther aufgenommen. Der Äther wurde mit verdünnter Schwefelsäure, mit Wasser und mit Bicarbonatlösung gewaschen, verdampft und durch den Rückstand, dem etwas festes Bicarbonat zugesetzt wurde, Wasserdampf geblasen. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther sorgfältig über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum verdampft und das Neo-Menthol im Vakuum bei 95°/12 mm destilliert. Ausbeute 50 g, $\alpha = + 17{,}7^{\circ}$.

6. Versuche zur Herstellung eines d-Neomenthyltoluolsulfonsäureesters.

60 g d-Neomenthol in 50 ccm Pyridin wurden mit 12 g p-Toluolsulfochlorid versetzt. Selbst nach sechswöchentlichem Stehen war keine Reaktion zu bemerken. Die Aufarbeitung lieferte reines Neomenthol zurück. Beim Erwärmen der Pyridinlösung auf dem Wasserbade wurde bei der Aufarbeitung neben Neomenthol auch Menthen erhalten. In Chinolin oder Isochinolin als Lösungsmittel entstand auch kein Toluolsulfonsäureester. Es wurde nun versucht, Neomenthol mit Toluolsulfobromid zu verestern, doch auch hier blieb jeder Erfolg

aus. Die Umsetzung mit p-Toluolsulfinsäurechlorid lieferten von 10 g Neomenthol nur etwa 0,25 g Sulfinsäureester, der unter Zersetzung bei 200° schmolz. Auch die Herstellung eines Esters nach Art der Carbonsäurechloride über die Grignard-Verbindung ergab keinen Sulfonsäureester.

Herstellung des Xanthogenesters.

50 g d-Neomenthol $\alpha = 16{,}83°$ wurden in 125 ccm Toluol gelöst und mit 50 g Natriumamid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Ammoniakentwicklung wurde vier Stunden am Rückflußkühler gekocht. Vom unverbrauchten Amid wurde dekantiert. Dann wurden 500 ccm trockener Äther und 50 g Schwefelkohlenstoff zugegeben und ½ Stunde lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 65 g Methyljodid wurde nochmals zwei Stunden lang erwärmt. Das ausgeschiedene Natriumjodid wurde filtriert, das Filtrat mit Wasser und Natriumcarbonatlösung geschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und der Äther an der Kolonne, darauf im Vakuum unter gelindem Erwärmen verdampft. Der Ester konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden.

Zersetzung des Esters.

Der Ester wurde im Metallbad thermisch zersetzt. Die Zersetzung setzte bei 185° ein, daher wurde zwei Stunden lang auf 220° erhitzt. Dann wurde im Vakuum bei 55°/15 mm destilliert. Der entstandene Kohlenwasserstoff wurde noch mehrmals über Natrium destilliert. $\alpha_D = +\ 100{,}79°$. Durch sorgfältige Fraktionierung stieg α auf $+\ 101{,}37°$. Ausbeute: 20 g $[\alpha]_D^{20} = +\ 124{,}84°$ $d_4^{20} = 0{,}81201$.

Racemisierung.

5 g Menthen wurden mit 5 g Toluolsulfonsäure und 10 ccm abs. Alkohol 18 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Mit Wasserdampf wurde das Menthen abgetrieben, das Destillat ausgeäthert und der Äther über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde über Natrium destilliert. $\alpha_D = +\ 86{,}36°$, das entspricht 80 % Δ_2-Menthen.

Lebenslauf.

Ich, Günter Legutke, wurde am 4. Juni 1915 als Sohn des Lehrers Richard Legutke zu Bielschowitz OS. geboren. Während des polnischen Aufstandes mußten wir Bielschowitz verlassen und so trat ich 1921 in die Volksschule zu Riegersdorf ein. Inzwischen wurde mein Vater als Lehrer nach Laband OS. versetzt und von dort aus besuchte ich von 1925 ab die Hermann-Göring-Oberschule zu Gleiwitz, die ich 1934 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach meiner Arbeitsdienstzeit studierte ich vom Sommersemester 1935 an der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau Chemie. Im Sommersemester 1937 legte ich mein erstes chemisches Verbandsexamen und im Sommersemester 1938 mein zweites chemisches Verbandsexamen ab. Von Juni 1938 an arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Professor Hückel an meiner Doktorarbeit. Am 1. Oktober 1939 wurde ich zum Heeresdienst einberufen und am 13. Oktober von dort zur Ablegung meines Examens beurlaubt.

Herrn Professor Hückel möchte ich ganz besonders danken.